

CATALYST FOR HYDRATION REACTION OF 1-ALKYNE

Patent number: JP11319576
Publication date: 1999-11-24
Inventor: TOKUNAGA MAKOTO; WAKATSUKI YASUO
Applicant: RIKAGAKU KENKYUSHO
Classification:
- international: B01J31/22; C07C29/14; C07C31/02; C07C31/34; C07C33/18; C07C45/26; C07C47/02; C07C47/14; C07C47/228; C07C47/277; C07C49/04; C07C49/16; C07C49/213; C07C49/255; C07B61/00; B01J31/16; C07C29/00; C07C31/00; C07C33/00; C07C45/00; C07C47/02; C07C47/20; C07C49/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; B01J31/22; C07C29/14; C07C31/02; C07C31/34; C07C33/18; C07C45/26; C07C47/02; C07C47/14; C07C47/228; C07C47/277; C07C49/04; C07C49/16; C07C49/213; C07C49/255
- european:
Application number: JP19990058103 19990305
Priority number(s): JP19990058103 19990305; JP19980061685 19980312

Report a data error here

Abstract of JP11319576

PROBLEM TO BE SOLVED: To convert 1-alkyne into aldehyde or 1-alcohol efficiently by incorporating a metal complex capable of forming a vinylidene complex in a catalyst for reaction for converting 1-alkyne to aldehyde or 1-alcohol. **SOLUTION:** A catalyst used for the reaction for hydrating 1-alkyne and converting it into aldehyde and the reaction for further reducing the aldehyde to convert into 1-alcohol is prepared by incorporating a metal complex capable of forming a vinylidene complex in the catalyst. As the metal complex capable of forming the vinylidene complex, a complex such as Os, Rh, Ir or the like is exemplified, and among them, a Ru complex is preferable, and particularly a complex prepared by reacting [(C₆H₅)₂RuCl₂ (PPh₂ (C₆F₅))] with PPh₂ (C₆F₅) or the like is preferred. Aldehyde is prepared by using those catalysts to hydrate 1-alkyne, and also 1-alkyne is hydrated and reduced to prepare 1-alcohol.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-319576

(43) 公開日 平成11年(1999)11月24日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
B 0 1 J 31/22		B 0 1 J 31/22	Z
C 0 7 C 29/14		C 0 7 C 29/14	
31/02		31/02	
31/34		31/34	
33/18		33/18	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-58103	(71) 出願人	000006792 理化学研究所 埼玉県和光市広沢2番1号
(22) 出願日	平成11年(1999)3月5日	(72) 発明者	徳永 信 埼玉県和光市西大和団地4-10-604
(31) 優先権主張番号	特願平10-61685	(72) 発明者	若槻 康雄 埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所 内
(32) 優先日	平10(1998)3月12日	(74) 代理人	弁理士 塩澤 寿夫 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 1-アルキンの水和反応用触媒

(57) 【要約】

【課題】 1-アルキンを効率よくアルデヒドないし1-アルコールに変換する方法およびその方法に用いる触媒を提供すること。

【解決手段】 ビニリデン錯体を形成しうる金属錯体を含むことを特徴とする触媒、およびこの触媒を用いて1-アルキンからアルデヒドないし1-アルコールを製造する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ビニリデン錯体を形成しうる金属錯体を含有することを特徴とする、1-アルキンを実アルデヒドないし1-アルコールに変換する反応用の触媒。

【請求項2】前記金属錯体が、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、RhまたはIrの錯体であることを特徴とする請求項1の触媒。

【請求項3】前記金属錯体がRuの錯体であることを特徴とする請求項2の触媒。

【請求項4】前記金属錯体が、 $[(C_6H_5)_3RuCl_2(PPh_2(C_6F_5))]$ と $PPh_2(C_6F_5)$ を反応させて得られる錯体、または $[(C_6H_5)_3RuCl_2]_2$ と $P(3-(SO_3Na)Ph)_3$ を反応させて得られる錯体のいずれか(前記Phは C_6H_5 である)であることを特徴とする請求項3の触媒。

【請求項5】請求項1~4のいずれかの触媒を用いて1-アルキンを水和することを特徴とするアルデヒドの製造方法。

【請求項6】請求項1~4のいずれかの触媒を用いて1-アルキンを水和し還元することを特徴とする1-アルコールの製造方法。

【請求項7】水素、エチレン、プロピレンおよびトリアルキルシランからなる群から選択される化合物の存在下で反応させることを特徴とする請求項6の1-アルコールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、1-アルキンを水和してアルデヒドに転換する反応、および該アルデヒドをさらに還元して1-アルコールに転換する反応に関する。また本発明は、これらの反応に使用する触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】水は最も簡便な試薬であり、これを有効に利用した反応は経済性、安全性、環境への影響などあらゆる点で理想的な物質変換法になり得る。なかでも、1-アルキンの水和は合成的に重要な変換反応であり、利用価値の高い生成物を効率よく得る方法が提供されれば極めて有用である。

【0003】1-アルキンの水和反応として、従来から酸水溶液中で硫酸水銀(II)や酢酸水銀(II)などの水銀触媒を用いる反応が知られている。この方法によれば、マルコニコフの法則にしたがってメチルケトンがほぼ選択的に生成することが知られている(J. March, Advanced Organic Chemistry, 4th ed., 762)。また、これに類するさまざまな触媒が開発されているが、いずれも反応生成物はケトンに限られており、より利用価値の高いアルデヒドを主として生成する反応はない。

【0004】一方、1-アルキンからアルデヒドを生成する反応も知られている。しかしながら、この反応はま

ず1-アルキンをヒドロホウ素化してから、その生成物を酸化するものである。アルデヒドを得るには二段階にわたる反応を行わなければならないことから、煩雑であり原子効率が悪いという問題があった。したがって、アルデヒドや該アルデヒドを還元した1-アルコールを、1-アルキンから簡便で効率よく合成する方法は存在しなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、このような従来技術の問題点を解決して、1-アルキンから効率よくアルデヒドないし1-アルコールを生成する反応を提供することを解決すべき課題とした。また本発明は、これらの反応に使用する触媒を提供することも解決すべき課題とした。

【0006】

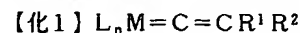
【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの課題を解決するために鋭意検討を行った結果、ビニリデン錯体を形成しうる金属錯体を触媒として使用すれば1-アルキンを効率よくアルデヒドないし1-アルコールに変換しうることを見出し、本発明に至った。

【0007】すなわち本発明は、ビニリデン錯体を形成しうる金属錯体を含有することを特徴とする、1-アルキンをアルデヒドないし1-アルコールに変換する反応用の触媒を提供する。本発明の好ましい実施態様では、ビニリデン錯体を形成しうる金属錯体はTa、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、RhまたはIrの錯体である。その中でもRuの錯体が好ましく、特に $[(C_6H_5)_3RuCl_2(PPh_2(C_6F_5))]$ と $PPh_2(C_6F_5)$ を反応させて得られる錯体、および $[(C_6H_5)_3RuCl_2]_2$ と $P(3-(SO_3Na)Ph)_3$ を反応させて得られる錯体が好ましい。

【0008】また、本発明は、これらの触媒を用いて1-アルキンを水和することを特徴とするアルデヒドの製造方法、および1-アルキンを水和し還元することを特徴とする1-アルコールの製造方法も提供する。1-アルコールの製造方法では、水素、エチレン、プロピレンおよびトリアルキルシランからなる群から選択される化合物の存在下で反応させることが好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】以下において、本発明の触媒および製造方法について説明する。本発明の触媒は、1-アルキンをアルデヒドないし1-アルコールに転換する反応の触媒であり、ビニリデン錯体を形成しうる金属錯体である。すなわち、以下の式：



(式中、Lはリガンド、nはリガンドの配位数、Mは金属、R¹およびR²は水素原子、アルキル基、アリール基などである)で表されるビニリデン錯体構造を形成することができる金属錯体である。

【0010】そのような金属錯体として、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、RhおよびIrの錯体が知られている。これらの金属が形成するビニリデン錯体は、Chemical Reviews, 1991, Vol. 91(2), 202-204の表に具体的に記載されており、これらのビニリデン錯体を形成しうる金属錯体を本発明の錯体として用いることができる。

【0011】本発明の好ましい金属錯体はルテニウム錯体である。ルテニウム錯体の中でも好ましいものは、 $[(C_6H_5)_4RuCl_2(PPh_3)_2]$ と PPh_3 を反応させて得られる錯体、 $RuCl_2(PPh_3)_3$ 、 $[(C_6Me_6)RuCl(PPh_3)_2]Cl$ 、 $[(C_6H_5)_4RuCl(P(p-FPh)_3)_2]Cl$ と $P(p-FPh)_3$ を反応させて得られる錯体、 $[(C_6H_5)_4RuCl_2(PPh_2(C_6F_5))]$ と $PPh_2(C_6F_5)$ を反応させて得られる錯体、 $[(C_6H_5)_4RuCl(PCy_3)_2]Cl$ と PCy_3 を反応させて得られる錯体、 $[(C_6H_5)_4RuCl(PCy_3)_2]Cl$ と PPh_3 を反応させて得られる錯体、 $[(C_6H_5)_4RuCl(F_2O-dppe)]Cl$ と $PPh_2(C_6F_5)$ を反応させて得られる錯体、 $CpRuCl(PPh_3)_2$ 、 $[(C_6H_5)_4RuCl_2]_2$ と $Ph_2P(3-(SO_3Na)Ph)$ を反応させて得られる錯体、および $[(C_6H_5)_4RuCl_2]_2$ と $P(3-(SO_3Na)Ph)_3$ を反応させて得られる錯体である。これらのルテニウム錯体の中では、 $[(C_6H_5)_4RuCl_2(PPh_2(C_6F_5))]$ と $PPh_2(C_6F_5)$ を反応させて得られる錯体、または $[(C_6H_5)_4RuCl_2]_2$ と $P(3-(SO_3Na)Ph)_3$ を反応させて得られる錯体が特に好ましい。

【0012】なお、本明細書において、Phはフェニル、Meはメチル、 PCy_3 はトリシクロヘキシルホスフィン、 $F_2O-dppe$ は1, 2-ビス(ジ(ペンタフルオロフェニル)ホスフィノ)エタン、Cpはシクロペンタジエニルを表す。また、後述する実施例に記載される $P(p-tolyl)_3$ はトリ(p-トリル)ホスフィン、 $dppe$ は1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、 $binap$ は2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル、 $triphos$ はビス(2-(ジフェニルホスフィノ)エチル)フェニルホスフィンを表す。

【0013】これらのビニリデン錯体を形成しうる金属錯体を触媒として使用することによって、1-アルキンを実質的にアルデヒドに変換することができる。また、反応条件を適宜選択すれば、1-アルキンを1-アルコールまで変換することができる。触媒の使用量は、1-アルキン1当量に対して、通常0.05~0.1当量の範囲内にする。

【0014】これらの反応では、目的とするアルデヒドや1-アルコールが効率よく生成する。したがって、副生成物であるケトンや2-アルコールの生成はほとんど

確認されないか、確認されたとしても少量である。従来は、1-アルキンからアルデヒドを得るために煩雑な2段階反応を行わなければならなかったが、本発明によれば極めて簡便にアルデヒドや1-アルコールを得ることができる。

【0015】いかなる理論にも拘泥するわけではないが、本発明の反応によって効率よくアルデヒドや1-アルコールが生成するのは、1-アルキンと金属錯体の間でビニリデン錯体が形成されるためであろう。すなわち、従来から知られている水銀触媒を用いた水和反応では、水銀イオンが1-アルキンの三重結合に向かって反応し、その結果2位の炭素原子の電子密度が低くなりケトンが生成する。しかしながら、本発明の触媒は分子の外側から1-アルキンの1位の炭素に向かって反応してビニリデン錯体を形成するため、1位の炭素原子の電子密度が低くなりアルデヒドが生成するものと考えられる。このように、本発明の触媒を用いた1-アルキンの水和反応は従来の水和反応とは異なる機構により進行する新しいタイプの反応である。

【0016】本発明の反応の出発物質とすることができる1-アルキンは、末端に三重結合を有していて、本発明の反応を過度に阻害する官能基を含まない化合物であればとくにその範囲は制限されない。したがって、 $RC \equiv CH$ で表される1-アルキンのR部分は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基など広範囲な構造をとり得る。また、Rが二重結合や三重結合を有する構造であっても、反応条件を選択することによって1-アルキンの末端部分のみを反応させることが可能である。

【0017】本発明の反応に使用する溶媒は、本発明の触媒、反応物質、目的生成物質に対して不活性である広範囲な溶媒の中から適宜選択することができる。例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、塩化メチレン、2-メトキシエタノールなどを使用することができる。これらの溶媒は単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0018】1-アルキンからアルデヒドまたは1-アルコールを生成させるために、反応系に水素、エチレン、プロピレンおよびトリアルキルシラン(例えばトリエチルシランおよびトリイソプロピルシラン)からなる群から選択される1以上の化合物を導入しながら反応を行うことができる。これらの化合物を導入することによって、アルデヒドまたは1-アルコールの収率を高めることができる。このため、これらの化合物を使用すれば、高価なルテニウム触媒の使用量を減らし、製造コストを削減することが可能である。水素、エチレン、プロピレンを反応系に導入する場合は、単に反応混合物をこれらの気体の雰囲気下に常圧ないし加圧下に置くだけで

もよいし、反応混合物中にこれらの気体を吹き込んでもよい。トリエチルシランやトリイソプロピルシランを反応系に導入する場合は、触媒に対して1~50当量、好ましくは5~10当量添加する。上記化合物の中で特に好ましい化合物は、水素およびエチレンである。

【0019】本発明の反応では、使用する溶媒を適宜選択することによって主たる反応生成物を1-アルコールにすることができる。例えば、 $[(C_6H_5)_3RuCl_2]_2$ と $P(3-(SO_3Na)Ph)_3$ を反応させて得られる錯体を用いた1-オクテンの水和反応では、2-メトキシエタノールを溶媒として用いるとアルデヒドが生成し、2-プロパノールおよびエタノールを溶媒として用いると1-アルコールが生成する。また、使用する触媒量を調節することによって、主生成物をコントロールすることもできる。例えば、 $[(C_6H_5)_3RuCl_2(PPh)_3]$ と PPh_3 を反応させて得られる錯体を用いた1-オクテンの水和反応では、触媒使用量が少なければアルデヒドが生成し、触媒使用量が多ければ1-アルコールが主として生成する。

【0020】本発明の反応によって得られた反応混合物から目的生成物を取得する方法は、当業者に周知の方法を用いて行うことができる。例えば、再結晶、蒸留、濾過、カラムクロマトグラフィーなどを用いて行うことができる。本発明の方法の具体的な条件については、後述する実施例を参考にして適宜決定することができる。

【0021】なお、本発明の触媒は、上記以外の反応の触媒として用いることもできる。例えば、 $[(C_6H_5)_3RuCl_2]_2$ と $P(3-(SO_3Na)Ph)_3$ を反応させて得られる錯体は、従来から知られているアルキンの水素化およびヒドロホルミル化反応の触媒としても有効である。とくにこの錯体は、水素化やヒドロホルミル化に従来から使用されていた触媒よりも簡単に合成することができる点で優れている。

【0022】すなわちこの錯体は、 $[(C_6H_5)_3RuCl_2]_2$ と $P(3-(SO_3Na)Ph)_3$ に水を加えて100℃で3分程度加熱するだけでほぼ定量的に合成することができる。このため、単に水を留去するだけでほぼ純粋な錯体を得ることができる。また、原料となる

$[(C_6H_5)_3RuCl_2]_2$ は、 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ から収率95%で合成することができ、しかも反応物質であるベンゼンを容易に留去できるため単離も容易である。したがって、 $[(C_6H_5)_3RuCl_2]_2$ と $P(3-(SO_3Na)Ph)_3$ を反応させて得られる錯体は実用性が高く有用である。

【0023】一方、本発明の研究過程において、従来型のマルコニコフの法則に従った水和反応を触媒するルテニウム含有錯体も確認された(比較例2)。その中でも、 $[(アレーン)RuCl_2(PR_3)]$ または $[(アレーン)RuCl(PR_2P-PR_2)]Cl$ で表されるルテニウムホスフィン錯体は、マルコニコフの法則に従う

新しい水和反応用触媒である。ここで、アレーンとしては、ベンゼン、p-シメン、ヘキサメチルベンゼンなどを例示することができる。また、 R_2P-PR_2 は二座ホスフィン配位子であり、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1,2-ビス(ジ(ペンタフルオロフェニル)ホスフィノ)エタン、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチルを例示することができる。これらのルテニウム含有錯体を例えば5mole%使用して、1-アルキンとともに80~100℃で20時間加熱すれば、収率50~60%でケトンを得ることができる。

【0024】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の例に示す材料、試薬、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

【0025】(実施例1) 10mlスクリュウキャップ付バイアルに、 $[(C_6H_5)_3RuCl_2(PPh_2(C_6F_5))]_2$ (69.3mg, 0.1mmol) および $PPh_2(C_6F_5)$ (105.7mg, 0.3mmol) を入れアルゴン置換した。さらに、アルゴン気流下で2-プロパノール(2.5ml)、1-オクテン(110.20mg, 1.0mmol)、ノナン(0.2019mmol) および水(0.75ml)を加え、栓をして80℃で3時間攪拌した。冷却後バイアルを開封し、ジエチルエーテル(5ml)を加えて無水硫酸ナトリウムで乾燥した。各種生成物の収率をガスクロマトグラフィーにより分析して、アルデヒドとケトンの生成比(2-オクタノンとオクチルアルデヒドの生成比)およびアルデヒドの収率を測定した。1-オクテンの代わりに種々の1-アルキンをを用いて同じ反応を行って、同様にアルデヒドとケトンの生成比およびアルデヒドの収率を測定した。結果を後掲の表1にまとめて示す。

【0026】(実施例2) 10mlスクリュウキャップ付バイアルに(1/2) $[(C_6H_5)_3RuCl_2]_2$ (25.0mg, 0.1mmol) および $P(3-(SO_3Na)Ph)_3$ (227.4mg, 0.4mmol) を入れてアルゴン置換し、さらに水(1.25ml)を加えて100℃で3分間攪拌した。その後、アルゴン気流下で2-メトキシエタノール(1.25ml)、1-オクテン(110.20mg, 1.0mmol)、ノナン(0.2558mmol) および水を加え、栓をして100℃で40時間攪拌した。冷却後バイアルを開封し、ジエチルエーテル(5ml)を加えてよく攪拌した後、有機相をガスクロマトグラフィーにより分析して、アルデヒドとケトンの生成比(2-オクタノンとオクチルアルデヒドの生成比)およびアルデヒドの収率を測定した。

【0027】有機相を分離したのち、さらにジエチルエ

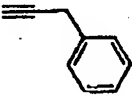
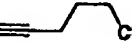
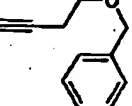
ーテル(2ml)で3回抽出し、合わせた有機相を塩化カルシウムで乾燥した。これをシリカゲルカラム(関東化学製 silica gel 60, 300メッシュ, ベンタン:エーテル=20:1)で精製し、オクチルアルデヒド(52.3mg, 0.408mmol, 収率41%)を得た。1-オクチンの代わりに種々の1-アルキンを用いて同じ反応を行って、同様にカスクロマトグラフィーによりアルデヒドとケトンの生成比およびアルデヒドの収率を測定した。また、溶媒として2-メトキシエタノールの代わりに2-プロパノールを用いて同じ反応を行って、同様にカスクロマトグラフィーにより生成物を分析した。その結果、1-アルコールが主生成物であること

が確認されたため、1-アルコールとケトンの生成比および1-アルコールの収率を測定した。結果を後掲の表1にまとめて示す。

【0028】(比較例1)触媒として $[(C_6H_5)_3RuCl_2(PPh_3)]$ (0.05mmol)を用い、溶媒としてエタノールを用い、反応時間を14時間にして実施例2と同じ方法によって反応を行った。カスクロマトグラフィーにより生成物を分析し、アルデヒドとケトンの生成比およびアルデヒドの収率を測定した。結果を表1にまとめて示す。

【0029】

【表1】

	アルデヒド:ケトン (カッコ内はアルデヒド収率)			1-アルコール: ケトン (カッコ内は1- アルコール収率)
	実施例 1	実施例 2	比較例 1	実施例 2
	2-プロパ ノール溶媒	2-メトキシ エタノール溶媒	エタノール 溶媒	2-プロパ ノール溶媒
$\equiv n-C_8H_{17}$	17:1(84%)	10:1(45%)	1:13(4.5%)	12:1(53%)
$\equiv n-C_{10}H_{21}$	13:1(51%)	9:1(40%)		10:1(53%)
	10:1(70%)			10:1(75%)
	68:1(60%)			
	9:1(67%)		1:16(3.6%)	

【0030】(実施例3)実施例1および2で用いた触媒の代わりに種々のルテニウム触媒を用いて1-オクチンを反応させ、ガスクロマトグラフィーによってアルデヒドとケトンの生成比およびアルデヒドの収率を測定した。1-アルコールが主生成物である場合は、1-アル

コールとケトンの生成比および1-アルコールの収率を測定した。結果を表2にまとめて示す。

【0031】

【表2】

触 媒	溶 媒	温度 (°C)	時間 (hr)	アルデ ヒド収 率(%)	アルデヒ ド：ケト ン生成比	1-アルコ ール収率 (%)	1-アルコー ル：ケトン 生成比
0.05 [(C ₆ H ₅)RuCl ₂ (PPh ₃) ₂] + 0.1 PPh ₃	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	3	7.65	4.8 : 1		
0.1 [(C ₆ H ₅)RuCl ₂ (PPh ₃) ₂] + 0.2 PPh ₃	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	3			18.5	6.0 : 1
0.05 [(C ₆ H ₅)RuCl ₂ (PPh ₃) ₂] + 0.1 PPh ₃	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	30	11.6	8.2 : 1		
0.05 RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	CH ₂ Cl ₂ /EtOH	100	14	8.6	5.4 : 1		
0.05 [(C ₆ Me ₅)RuCl(PPh ₃) ₂]Cl	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	16	8.5	7.3 : 1		
0.05 [(C ₆ H ₅)RuCl(P-pFPh) ₂]Cl + 0.15 P(p-FPh) ₃	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	3	15.6	13 : 1		
0.1 [(C ₆ H ₅)RuCl(P-pFPh) ₂]Cl + 0.3 P(p-FPh) ₃	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	3	26.8	15 : 1		
0.1 [(C ₆ H ₅)RuCl ₂ (PPh ₂ (C ₆ F ₅))] + 0.30 PPh ₂ (C ₆ F ₅)	EtOH	80	3	55	3 : 1		
0.05 [(C ₆ H ₅)RuCl ₂ (PPh ₂ (C ₆ F ₅))] + 0.15 PPh ₂ (C ₆ F ₅)	Pr ⁿ OH	80	3	25.9	9.7 : 1		
0.1 [(C ₆ H ₅)RuCl ₂ (PPh ₂ (C ₆ F ₅))] + 0.30 PPh ₂ (C ₆ F ₅)	Pr ⁿ OH	80	3	84.0	17 : 1		
0.1 [(C ₆ H ₅)RuCl ₂ (PPh ₂ (C ₆ F ₅))] + 0.30 PPh ₂ (C ₆ F ₅)	Bu ⁿ OH	80	3	78.2	24 : 1		
0.05 [(C ₆ H ₅)RuCl(PCy ₃) ₂]Cl + 0.05 PCy ₃	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	14	11.9	6.5 : 1		
0.05 [(C ₆ H ₅)RuCl(PCy ₃) ₂]Cl + 0.05 PPh ₃	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	3	15.7	8 : 1		
0.1 CpRuCl(PPh ₃) ₂	EtOH	100	66	12.3	10 : 1		
0.4 CpRuCl(PPh ₃) ₂	CH ₂ Cl ₂ /EtOH	100	60	22.4	23 : 1		
0.1 CpRuCl(PPh ₃) ₂ + 1 atm H ₂	EtOH	100	88			26.2	21 : 1
0.05 [(C ₆ H ₅)RuCl(F20-dppe)] Cl + 0.60 PPh ₂ (C ₆ F ₅)	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	14	16.5	5 : 1		
0.1 (1/2)[(C ₆ H ₅)RuCl ₂] ₂ + 0.4 P(3-(SO ₂ Na)Ph) ₃	MeOH	100	18	42.2	12.8 : 1		
0.05 (1/2)[(C ₆ H ₅)RuCl ₂] ₂ + 0.2 P(3-(SO ₂ Na)Ph) ₃	EtOH	100	18	29	7.3 : 1		
0.1 (1/2)[(C ₆ H ₅)RuCl ₂] ₂ + 0.4 P(3-(SO ₂ Na)Ph) ₃	EtOH	100	18			72	8.9 : 1
0.1 (1/2)[(C ₆ H ₅)RuCl ₂] ₂ + 0.4 P(3-(SO ₂ Na)Ph) ₃	Pr ⁿ OH	100	36			53	12.3 : 1
0.1 (1/2)[(C ₆ H ₅)RuCl ₂] ₂ + 0.4 P(3-(SO ₂ Na)Ph) ₃	MeO(CH ₂) ₂ OH	100	40	45	10 : 1		

【0032】(比較例2)実施例1および2で用いた触媒の代わりに種々の比較用ルテニウム触媒を用いて1-オクチンを反応させ、ガスクロマトグラフィーによってアルデヒドとケトンの生成比およびアルデヒドの収率を

測定した。結果を表3にまとめて示す。

【0033】

【表3】

触 媒	溶 媒	温度 (°C)	時間 (hr)	アルデ ヒド収 率(%)	アルデヒ ド：ケト ン生成比
0.05 [(C ₆ H ₅)RuCl ₂ (PPh ₃) ₂]	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	14	4.5	1 : 13
0.05 [(C ₆ H ₅)RuCl ₂ (PPh ₃) ₂]	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	17	5.3	1 : 7.8
0.1 [(C ₆ H ₅)RuCl ₂ (PPh ₂ (C ₆ F ₅))] + 0.60 PPh ₂ (C ₆ F ₅)	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	3	2.69	1 : 8.8
0.05 [(C ₆ H ₅)RuCl(P(C ₆ F ₅) ₂) ₂] Cl + 0.60 P(C ₆ F ₅) ₂	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	14	14.6	1 : 2.5
0.05 [(C ₆ H ₅)RuCl(P(OPh) ₂) ₂] Cl + 0.60 P(OPh) ₂	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	60	0	0 : 1
0.05 [(C ₆ H ₅)RuCl(PCy ₃) ₂]Cl	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	14	6.4	1 : 1.26
0.05 [(C ₆ H ₅)RuCl(P(p-tolyl) ₂) ₂] Cl + 0.05 P(p-tolyl) ₃	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	3	3.5	1 : 1.1
0.05 [(C ₆ H ₅)RuCl(dppe)] Cl	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	14	5.1	1 : 11
0.05 [(C ₆ H ₅)RuCl(dppe)] Cl + 0.05 PPh ₃	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	14	4.9	1.1 : 1
0.05 [(C ₆ H ₅)RuCl(dppe)] Cl + 0.05 PCy ₃	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	14	2.2	1 : 8.6
0.05 [(C ₆ H ₅)RuCl(dppe)] Cl + 0.05 P(OPh) ₂	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	14	2.6	1 : 19
0.05 [(C ₆ H ₅)RuCl(dppe)] Cl + 0.05 SbPh ₃	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	14	0.91	1 : 12
0.05 [(C ₆ H ₅)RuCl(dppe)] Cl + 0.1 P(4-FC ₆ H ₄) ₃	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	14	4.9	1 : 1
0.05 [(C ₆ H ₅)RuCl(dppe)] Cl + 0.05 PhCOOH	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	13	1.4	1 : 89
0.05 [(C ₆ H ₅)RuCl(F20-dppe)] Cl	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	14	1.63	1 : 17
0.05 [(C ₆ H ₅)RuCl(F20-dppe)] Cl + 0.05 PPh ₃	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	14	2.24	1 : 6.2
0.05 [(C ₆ H ₅)RuCl(binap)] Cl	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	14	0.59	1 : 12
0.05 [(C ₆ H ₅)Ru(triphs)] Cl ₂	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	14	1.4	1 : 17
0.05 [(C ₆ H ₅)Ru(triphs)] Cl ₂ + 0.05 PPh ₃	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	14	1.44	1 : 9.4
0.05 RuHCl(CO)(PPh ₃) ₂	CH ₂ Cl ₂ /Pr ⁿ OH	100	14	0	0 : 1

【0034】(実施例4)10mlスクリュウキャップ付バイアルに、[(C₆H₅)RuCl₂(P(PhSO₃Na-m)₃)] (27.8mg, 0.02mmol)

およびP(PhSO₃Na-m)₃ (22.8mg, 0.04mmol)を入れ水素置換した。さらに、水素気流下で2-アロパノール (2.5ml)、1-オクチン

(1.10. 20mg, 1.0mmol)、ノナン(0.2019mmol)および水(0.75ml)を加え、栓をして100℃で18時間攪拌した。冷却後バイアルを開封し、ジエチルエーテル(5ml)を加えて無水硫酸ナトリウムで乾燥した。各種生成物の収率をガスクロマトグラフィーにより分析して、アルデヒドとケトンの生成比(2-オクタノンとオクチルアルデヒドの生成

比)およびアルデヒドの収率を測定した。また、反応時間を40時間にした場合、および水素の代わりにアルゴン、一酸化炭素で置換した場合についても同様にアルデヒドとケトンの生成比およびアルデヒドの収率を測定した。結果を後掲の表4にまとめて示す。

【0035】

【表4】

添加物	反応時間 (hr)	アルデヒド収率 (%)	アルデヒド：ケトン生成比
H ₂	18	42.5	10.1 : 1
H ₂	40	53.6	16.8 : 1
Ar	18	23.1	6.6 : 1
CO	18	0	0 : 1

【0036】(実施例5) 10mlスクリュウキャップ付バイアルに、[(C₆H₆)RuCl₂(Ph₂PPhF₅)](30.1mg, 0.05mmol)およびPh₂PPhF₅(52.9mg, 0.15mmol)を入れ水素置換した。さらに、水素気流下で2-プロパノール(2.5ml)、1-オクテン(1.10. 20mg, 1.0mmol)、ノナン(0.2019mmol)および水(0.75ml)を加え、栓をして80℃で18時間攪拌した。冷却後バイアルを開封し、ジエチルエーテル(5ml)を加えて無水硫酸ナトリウムで乾燥し

た。各種生成物の収率をガスクロマトグラフィーにより分析して、アルデヒドとケトンの生成比(2-オクタノンとオクチルアルデヒドの生成比)およびアルデヒドの収率を測定した。また、添加物を水素、エチレン、プロピレン、ペンテン、ヘキセン、トリエチルシラン、二酸化炭素に変え、圧力、添加量、反応時間を変えて同様にアルデヒドとケトンの生成比およびアルデヒドの収率を測定した。結果を後掲の表5にまとめて示す。

【0037】

【表5】

添加物	圧力 (atm)	添加量 (当量)	反応時間 (hr)	アルデヒド収率 (%)	アルデヒド：ケトン生成比
なし	1		3	28.0	9.6 : 1
なし	1		13	24.8	2.8 : 1
H ₂	1		3	33.3	10.4 : 1
H ₂	1		13	54.5	8.3 : 1
C ₂ H ₄	1		3	29.2	11.2 : 1
C ₂ H ₄	30		18	58.7	19.6 : 1
C ₂ H ₄	4		18	47.0	9.2 : 1
C ₂ H ₄	1	20	18	28.9	3.6 : 1
C ₂ H ₄	1	10	18	25.9	1.9 : 1
Et ₃ SiH	1	10	3	33.3	2.3 : 1
CO ₂	50		3	29.9	10.3 : 1

(注) 添加物「なし」はAr雰囲気下で反応を行ったことを示す。

添加量は、気体以外の添加剤の添加量を触媒に対する当量で示したものである。

【0038】

【発明の効果】本発明の触媒を用いれば、1-アルキンを効率よくアルデヒドないし1-アルコールに変換する

ことができる。この反応は、生成物の利用価値が高くて合成的に極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C07C 45/26
47/02
47/14
47/228
47/277
49/04
49/16
49/213

識別記号

FI

C07C 45/26
47/02
47/14
47/228
47/277
49/04
49/16
49/213

A

(8)

特開平11-319576

49/255
// C07B 61/00 300

49/255
C07B 61/00 300 A